

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 669 775

(21) N° d'enregistrement national : 90 14797

(51) Int Cl³ : H 01 M 8/04, 10/42/B G 0 L 11/18

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27.11.90.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : SOCIÉTÉ DE RECHERCHE ET
D'APPLICATIONS ELECTROCHIMIQUES SORAPEC
(Société Anonyme) — FR.

(72) Inventeur(s) : Bronoel Guy, Millot Alain et Tassin
Noël.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.05.92 Bulletin 92/22.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

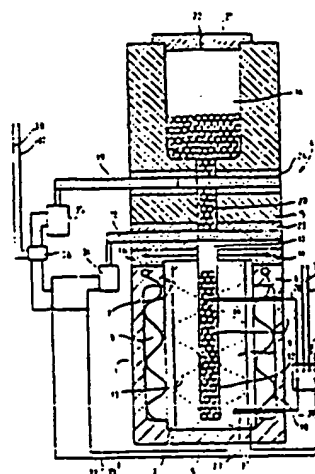
(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Thibon-Littaye Annick Cabinet A. Thibon-
Littaye.

(54) Dispositif de conversion électrochimique et générateur électrochimique à électrode rechargeable en matériau électro-actif.

(57) La présente invention concerne un procédé de conversion électrochimique utilisant un générateur électrochimique à électrode rechargeable en matériau électro-actif consommable, sous forme solide divisée, prélevé dans un réservoir (14) associé audit générateur pour alimenter une pochette (12) limitant ladite électrode, caractérisé en ce qu'il consiste à commander l'alimentation de ladite pochette (22) en matériau électro-actif en fonction d'une variation de potentiel décelée localement dans ladite pochette (12).



FR 2 669 775 - A1



BEST AVAILABLE COPY

DISPOSITIF DE CONVERSION ELECTROCHIMIQUE
ET GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTRODE RECHARGEABLE
EN MATERIAU ELECTRO-ACTIF

La présente invention vise l'amélioration de la
5 conception et des conditions de fonctionnement des
générateurs ou accumulateurs électrochimiques tels que ceux
que l'on peut destiner à l'alimentation énergétique des
moteurs de véhicules.

D'une manière générale, pour cette application
10 comme pour d'autres applications industrielles analogues,
on cherche notamment à pouvoir régénérer l'accumulateur
fréquemment entre des périodes de fonctionnement en
décharge électrique, qui peuvent être nombreuses et plus ou
moins brèves, sans que l'on soit obligé pour autant de le
15 démonter. C'est d'ailleurs dans ce même contexte que l'on
apprécie vivement les particularités des électrodes rechar-
geables mécaniquement en matériau électro-actif consommable
auxquelles l'invention s'intéresse plus particulièrement.

Plus précisément, pour améliorer la conception et
20 les conditions de fonctionnement de générateurs électro-
chimiques, l'invention propose de rendre automatique la
recharge en matériau électro-actif consommable d'une
électrode rechargeable. Elle concerne de ce fait un procédé
de commande de l'alimentation en matériau actif d'une
25 électrode rechargeable de générateur ou accumulateur électro-
chimique, ainsi qu'un dispositif permettant la mise en
oeuvre de ce procédé et un générateur électrochimique à
électrode rechargeable comportant un tel dispositif.

Elle s'applique plus particulièrement aux généra-
30 teurs électrochimiques qui comportent deux systèmes d'élec-
trodes en contact avec un électrolyte, l'un desdits systèmes
étant constitué pour sa partie active par des particules
métalliques consommables en un matériau électro-actif, comme
par exemple un générateur électrochimique du type de celui

décrit dans la demande de brevet français de la demanderesse n° 88 15703.

Selon sa caractéristique principale, la présente invention concerne un procédé de conversion électrochimique utilisant un générateur électrochimique à électrode rechargeable en matériau électro-actif consommable, sous forme solide divisée, prélevé dans un réservoir associé audit générateur pour alimenter une pochette limitant ladite électrode, caractérisé en ce qu'il consiste à commander l'alimentation de ladite pochette en matériau électro-actif en fonction d'une variation de potentiel décelée localement dans ladite pochette.

Un tel procédé vise donc à maintenir automatiquement le remplissage de la pochette tel que les caractéristiques du générateur restent pratiquement inchangées à un niveau optimal, ce qu'il réalise en faisant intervenir la différence de potentiel existant en fonctionnement entre l'électrode active et l'électrolyte.

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse du procédé suivant l'invention, la variation de potentiel est décelée en mesurant la différence de potentiel apparaissant en fonctionnement entre deux sondes dont une première est placée dans ladite pochette et dont une seconde est en permanence en contact avec un électrolyte dans lequel baigne ladite électrode ; et les particules solides de matériau électro-actif consommable contenues dans ledit réservoir y sont tassées par gravité.

La variation de potentiel ainsi décelée permet d'effectuer une détection de niveau de particules solides contenues dans la pochette. En effet, dès que la première sonde placée dans la pochette n'est plus en contact avec des particules de matériau électro-actif, on observe une variation de potentiel. Cela permet de détecter l'instant où l'électrode a besoin d'être rechargée en matériaux électro-actifs.

Le positionnement de la première sonde dans la pochette par rapport au fond de cette dernière définit le

niveau à partir duquel l'électrode doit être rechargée pour que les caractéristiques du générateur restent inchangées.

Un autre but de l'invention est de proposer la réalisation d'un générateur électrochimique à électrode rechargable comportant des moyens propres à mettre en oeuvre le procédé selon l'invention.

Avantageusement, le réservoir de matériau électro-actif que comporte le générateur, comprend un sas intermédiaire séparant un volume supérieur dudit réservoir de moyens d'alimentation en matériau électro-actif de l'électrode.

L'utilisation d'un volume ou sas intermédiaire permet de fixer la dose de particules de matériau électro-actif à déverser dans l'électrode rechargable pour permettre à celle-ci de retrouver un niveau de charge adéquat en particules consommables, ledit volume jouant ainsi le rôle d'un sas d'alimentation par une dose prédéterminée de matériau électro-actif pour le générateur électro-chimique. Il permet en outre d'éviter que le matériau remplissant le volume supérieur du réservoir soit souillé par un aérosol provenant de l'électrolyte.

De plus, cela permet de préparer une dose unitaire de particules à déverser dans la pochette et par ce biais d'éviter que le niveau de remplissage de la pochette atteigne le niveau de l'électrolyte.

Le générateur comporte avantageusement des moyens de transfert de particules de matériau électro-actif depuis ledit volume supérieur vers ledit sas intermédiaire.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de commande de l'alimentation en matériau électro-actif d'une électrode rechargable pour un générateur électrochimique selon l'invention.

Le procédé de commande selon l'invention comporte avantageusement les étapes suivantes consistant :

- à mesurer la différence de potentiel entre lesdites

première et seconde sondes ;

- à déclencher l'ouverture de moyens d'alimentation en matériau électro-actif de ladite électrode dès que ladite différence de potentiel devient inférieure à un seuil

5 minimal prédéterminé ;

- à déclencher la fermeture desdits moyens d'alimentation dès que ladite différence de potentiel devient supérieure à un seuil maximal prédéterminé.

10 Selon une caractéristique particulièrement avantageuse du procédé de commande selon l'invention, celui-ci consiste simultanément à déclencher l'ouverture desdits moyens d'alimentation et à actionner des moyens de temporisation de l'ouverture desdits moyens de transfert, lesdits
15 moyens de temporisation déclenchant l'ouverture desdits moyens de transfert à l'expiration d'un premier intervalle de temps prédéterminé, supérieur à l'intervalle de temps nécessaire pour déverser le contenu dudit sas intermédiaire dans ladite électrode, et déclenchant la fermeture desdits
20 moyens de transfert au bout d'un second intervalle de temps prédéterminé, permettant le remplissage dudit sas intermédiaire par déversement d'une partie du contenu du réservoir.

Selon une variante de réalisation, la fermeture desdits moyens de transfert est déclenchée par une détection de niveau de remplissage dudit sas intermédiaire.

25 Le matériau électro-actif utilisé selon l'invention est constitué de préférence de billes ou de granules ou de petits cylindres obtenus par découpe de fils.

Avantageusement, le générateur électrochimique selon l'invention comporte des moyens de mesure de la
30 différence de potentiel entre ladite électrode rechargeable et l'électrolyte, et une unité logique de commande comprenant d'une part des moyens de comparaison de ladite différence de potentiel par rapport à un seuil minimal et un seuil maximal prédéterminé, et d'autre part, des moyens
35 de commande des moyens d'alimentation de ladite électrode en matériau électro-actif.

Les moyens de mesure comportent avantageusement une première sonde électrique placée dans la pochette limitant l'électrode rechargeable et reliée par un premier conducteur électrique isolé à ladite unité logique de commande, et une seconde sonde électrique en contact permanent avec l'électrolyte et reliée par un deuxième conducteur électrique isolé à ladite unité logique de commande.

Cette unité logique de commande comporte avantageusement un comparateur de tension et un relais de commande déclenché par ce comparateur.

Dans l'application à un générateur électrochimique comprenant un volume intermédiaire d'alimentation, ou sas, le dispositif comporte de préférence des moyens de temporisation de l'ouverture desdits moyens de transfert du sas intermédiaire, lesdits moyens de temporisation étant déclenchés par ladite unité logique de commande.

Ces moyens de temporisation peuvent être dimensionnés de sorte à permettre l'ouverture des moyens de transfert une fois fermés les moyens d'alimentation et de sorte à permettre la fermeture desdits moyens de transfert au bout d'un second intervalle de temps correspondant au temps nécessaire au remplissage dudit sas intermédiaire.

La présente invention a encore pour objet de fournir les moyens de transfert et d'alimentation propres à mettre en oeuvre le procédé de l'invention dans un générateur électrochimique selon l'invention. A cet effet, le générateur selon l'invention se caractérise en ce qu'il comporte au moins un premier organe obturateur, notamment du type boisseau ou glissière, propre à permettre périodiquement la mise en communication d'une structure collectrice de ladite électrode avec le réservoir de particules électroactives devant alimenter ladite structure. Ce premier organe obturateur constitue les moyens d'alimentation.

De manière particulièrement avantageuse, le générateur comporte un second obturateur, notamment du type

boisseau ou glissière, propre à permettre périodiquement la mise en communication du sas intermédiaire avec ledit volume supérieur du réservoir, le sas intermédiaire étant ainsi limité par lesdits premier et second obturateurs.

5 Le sas intermédiaire est avantageusement dimensionné de sorte à correspondre à un volume déterminé de particules pouvant être contenues dans la pochette, entre un niveau maximum haut correspondant à une différence de potentiel équivalant au second seuil maximal prédéterminé, et un niveau
10 critique bas correspondant à une différence de potentiel équivalent au premier seuil minimal prédéterminé.

Ledit premier obturateur est avantageusement constitué par un boisseau cylindrique dans lequel sont ménagés diamétralement des trous permettant le passage
15 desdites particules électro-actives, les trous ayant de préférence une section allongée dans l'axe du boisseau.

Cette forme de trou à section allongée, créant en quelque sorte des fentes, convient particulièrement pour un générateur électrochimique dans lequel l'électrode rechargeable est définie par une pochette de réception des particules de matériau électro-actif, notamment dans les cas où
20 une telle pochette ménage en elle-même des canaux définissant des zones actives propres à être remplies en matériau électro-actif, qu sont séparées les unes des autres
25 par des zones inactives fermées à la réception des particules.

Afin de permettre un bon déversement des particules, de préférence, la largeur des fentes est égale à la largeur du volume supérieur et du sas dans leurs parties immédiatement en aval ou en amont de l'obturateur. De plus, les
30 arêtes des fentes sont avantageusement en une matière souple de façon à éviter un coïncement des particules.

De manière à permettre un bon déversement des particules de matériau électro-actif dans le sas intermédiaire, le volume supérieur du réservoir présente avantageusement,
35 perpendiculairement à l'axe des moyens de transfert, une section décroissante en marche d'escalier au fur et à mesure qu'elle est proche desdits moyens de transfert.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, lesdits moyens de transfert comportent avantageusement deux cylindres parallèles distants l'un de l'autre d'un écartement légèrement inférieur à la taille des particules solides
5 contenues dans le réservoir et propres à être mus en rotation autour de leur axe respectif de sorte à entraîner les particules solides vers ledit sas intermédiaire.

Avantageusement, lesdits cylindres comportent sur leur périphérie une épaisseur en un matériau souple propre
10 à être légèrement écrasé élastiquement au passage de particules.

Comme on l'a déjà indiqué, l'invention se prête particulièrement bien et non exclusivement à une application dans des accumulateurs où l'électrode rechargeable en
15 particules de matériau électro-actif est délimitée et constituée par une pochette à structure alvéolaire.

On désigne notamment par là dans cette technique, des structures tridimensionnelles formées à partir de mousse de matière organique à haute porosité en pores ouverts, qui
20 sont revêtues en leur sein d'un métal tapissant leurs pores. En général la matière organique de départ est détruite par combustion en fin de fabrication ou lors de la première utilisation, de sorte que l'on réalise ainsi des supports d'électrode entièrement métalliques, extrêmement légers et
25 présentant une grande surface spécifique. Dans l'accumulateur à électrode rechargeable, ce support reçoit les particules de matière active dans ses pores, et il joue le rôle d'un collecteur de courant unique sur toute la surface d'électrode destinée à participer au processus électrochimique, en
30 coopération avec la surface correspondante d'une électrode de polarité opposée, qui généralement, présente au contraire une surface active plane en regard.

D'où l'intérêt que l'on peut avoir à fermer certaines parties de telles électrodes, ne serait-ce par
35 exemple qu'en comprimant la structure alvéolaire pour réduire la dimension des pores de manière que les particules

de matière active ne puissent plus y pénétrer. C'est ainsi que l'on définit des canaux de zones actives et des zones inactives intercalaires.

Par ailleurs, il est dans ce cas particulièrement
5 avantageux pour un bon fonctionnement d'une telle électrode, que la pochette dans son ensemble, ou les canaux constituant des zones actives, soient dimensionnés en épaisseur de sorte à pouvoir recevoir initialement entre une et trois
particules de matériau électro-actif, ces particules ayant
10 généralement une dimension comprise entre un et cinq millimètres.

En effet, l'expérience a montré que dans le cas où un plus grand nombre de particules se plaçaient dans l'épaisseur de la pochette, celles situées au centre
15 participaient très peu ou pas du tout à la réaction anodique recherchée, alors qu'elles étaient néanmoins le siège de phénomènes de corrosion.

Des canaux similaires peuvent également être
ménagés en dehors de toute structure alvéolaire par la
20 forme donnée à une ou plusieurs pochettes limitant l'électrode rechargeable.

On décrira maintenant plus en détails un mode de réalisation particulier de l'invention qui en fera mieux
comprendre les caractéristiques essentielles et les
25 avantages, étant entendu toutefois que la forme de réalisation des matériels décrits et les conditions de mise en oeuvre du procédé sont choisies à titre d'exemple et qu'elles ne sauraient être limitatives de la portée de l'invention. Cette description est illustrée par les
30 dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente une vue en coupe d'un générateur électrochimique selon l'invention dans lequel les moyens d'alimentation de l'électrode rechargeable et les moyens de transfert sont constitués par des obturateurs
35 à glissière ;

- la figure 2 représente, en perspective éclatée, un générateur électrochimique selon l'invention, dans lequel

les moyens d'alimentation de l'électrode rechargeable et les moyens de transfert sont constitués par des obturateurs à boisseau cylindrique ;

- et la figure 3 représente en coupe un mode préféré
5 de réalisation des moyens de transfert selon l'invention.

Sur ces trois figures, les mêmes éléments seront désignés par les mêmes références et sur la première, on a représenté schématiquement les moyens de commandes selon
l'invention.

10 Le générateur électrochimique représenté à la figure 1 comporte une cellule électrolytique unique, alors que dans la pratique industrielle, il comportera plus souvent une série de cellules.

On voit ainsi sur la figure, une cuve électrolytique
15 1, dans laquelle sont disposées deux électrodes à air 2, de part et d'autre d'une électrode négative de type mécaniquement rechargeable en particules 3 d'aluminium grâce à un système de recharge 4. Les trois électrodes baignent dans un électrolyte 9 contenu dans la cuve 1. L'électrode d'aluminium
20 est disposée suivant l'axe de la cuve 1. La cuve 1 est fermée par un fond 5 et par une paroi supérieure 6 comportant une ouverture centrale 7. Les électrodes à air du générateur sont de type classique à triple contact. Elles sont exposées à l'air 8 sur leur face externe et leur face
25 interne est en contact avec l'électrolyte 9. Elles peuvent également être alimentées en air enrichi en oxygène et constituer des électrodes à oxygène.

Un collecteur de courant positif 10 est disposé
- entre la face externe des électrodes 2 et la paroi de la
30 cuve 1. Les électrodes négatives sont reliées à un circuit de collecte 11. Les particules 3 sont disposées dans une pochette axiale 12, disposée perpendiculairement au plan de la figure dans la zone médiane de la cuve, entre les électrodes. Un espaceur isolant 13 est disposé entre la pochette
35 12 et la face interne des électrodes à air 2. Le principe de fonctionnement de ce générateur électrochimique, pour ce

qui est de la génération électrochimique proprement dite, ne sera pas détaillé ici. Pour le fonctionnement d'un générateur de ce type, on pourra par exemple se reporter à la demande de brevet déposée sous le numéro 88 15703.

5 Le dispositif 4 d'approvisionnement en particules solides consommables 3 est constitué par un réservoir 14 dont le fond 15 repose sur une plaque 16.

Cette plaque 16 est fixée en couvercle sur la paroi supérieure 6 de la cuve 1 et comporte une ouverture 17 se
10 situant dans le prolongement de la pochette 12. Le réservoir 14 est solidaire du fond 15 par interposition d'un premier obturateur 18 constituant les moyens d'alimentation en matériau électro-actif de l'électrode rechargeable. Le
15 dispositif comporte également un second obturateur 19 constituant les moyens de transfert en matériau actif d'un sas intermédiaire 20 entre un volume supérieur du réservoir 14 et la pochette 12. Le réservoir 14 est fermé par un
20 capuchon 21 que l'on peut retirer chaque fois que le réservoir est vide afin de remplir celui-ci à nouveau. Le capuchon 21 est percé d'un orifice 22 qui assure un équilibrage de pression entre l'intérieur du réservoir et l'extérieur.

Dans la forme de réalisation représentée à la figure 1, les deux obturateurs 18 et 19 sont des obturateurs de
25 type à glissière. Un mouvement de translation de ces obturateurs dans leurs glissières respectives 23 et 24 assure respectivement la mise en communication du sas intermédiaire 20 avec l'intérieur de la pochette 12 et celle du volume supérieur du réservoir 14 avec le sas intermédiaire 20.

30 Le dispositif de commande de l'alimentation en matériau électro-actif, donc en particules 3 de l'électrode rechargeable comporte une unité logique de commande 25 comprenant un comparateur de tension et un relais. Le comparateur de tension constitue des moyens de comparaison de la
35 différence de potentiel définie par une première sonde électrique 26 placée dans la pochette 12, et une seconde sonde

électrique 27, plongeant elle dans l'électrolyte 9. Les sondes 26 et 27 définissent donc une différence de potentiel aux bornes du comparateur de tension de l'unité logique de commande 25, en étant reliées à cette unité, chacune par un conducteur électrique isolé, respectivement 28 et 29.

Cette différence de potentiel est destinée à être comparée avec un seuil minimal et un seuil maximal tous deux prédéterminés dans ladite unité logique de commande 25, de sorte à déclencher le relais de cette unité de fonction de la comparaison.

Les bornes de sortie du relais permettent de transférer l'alimentation arrivant à l'unité logique de commande 25 par l'intermédiaire de deux conducteurs 30 et 31 à des moyens de commande des obturateurs 18 et 19 par l'intermédiaire de conducteurs électriques 32 et 33. Ces moyens de commande des obturateurs 18 et 19 sont constitués dans cette forme de réalisation par des électro-aimants 34 et 35, ayant pour objet de faire coulisser les obturateurs dans leurs glissières respectives, lorsque les électro-aimants sont activés.

A cet effet, l'électro-aimant 34 est relié directement à l'unité logique de commande 25 de sorte à ouvrir l'obturateur 18 dès que la différence de potentiel au bord des sondes 26 et 27 devient inférieure à un seuil minimal prédéterminé, afin de déverser les particules 3 contenues dans le sas intermédiaire 20 dans la pochette 12.

Le second électro-aimant 35 est quant à lui relié aux conducteurs 32 et 33 par l'intermédiaire de moyens de temporisation 36 constitués, par exemple, par une horloge-relais qui après un intervalle de temps prédéterminé nécessaire au remplissage de la pochette 12 par le sas intermédiaire 20, actionnera l'électro-aimant 35, provoquant alors l'ouverture de l'obturateur 19 et le remplissage du sas intermédiaire 20 par déversement à partir du volume supérieur du réservoir 14 d'une certaine quantité de particules 3. Cet intervalle de temps prédéter-

miné est de préférence dimensionné de sorte à être légèrement supérieur à l'intervalle de temps nécessaire au déversement du sas intermédiaire 20 dans la pochette 12 de sorte à permettre que l'obturateur 18 soit fermé avant
5 l'ouverture de l'obturateur 19 par désactivation de l'électro-aimant 34 suite à l'ouverture du relais de l'unité logique de commande 25 en raison de l'élévation de la différence de potentiel aux bornes des sondes 26 et 27 jusqu'à atteindre le seuil maximal prédéterminé.

10 Il est en effet important que le niveau de remplissage de la pochette ne dépasse pas le niveau de l'électrolyte.

Lors de l'ouverture du relais de l'unité 25, l'électro-aimant 35 n'est pas pour autant désactivé, grâce
15 à l'alimentation séparée 37-38 dont bénéficie l'horloge-relais 36 qui, après un second intervalle de temps nécessaire au remplissage du sas intermédiaire 20, provoque la fermeture de l'obturateur 19.

On peut également remplacer les électro-aimants 34
20 et 35 par des moteurs. Dans ce cas, on place un réducteur sur chaque moteur en prise sur l'extrémité sortante de chaque obturateur 18 ou 19.

Un tel dispositif de commande peut s'adapter quelque soit le type de l'électrode rechargeable. Il suffit
25 pour cela d'adapter le type d'obturateur à l'électrode prévue et de dimensionner les différents seuils de tension et les différents intervalles de temps en fonction des caractéristiques désirées.

Par ailleurs, la position de la sonde 26 dans la
30 pochette 12 détermine le niveau minimum de particules que doit contenir la pochette pour que les caractéristiques du générateur restent pratiquement inchangées.

Afin de permettre une bonne descente des particules
3 dans le réservoir 14 et un remplissage optimal du sas
35 intermédiaire 20, le réservoir 14 présente une section

décroissante en marche d'escalier au fur et à mesure que chaque particule s'approche de l'obturateur 19, comme on le voit sur la figure 2.

5 Cette figure représente une vue en perspective éclatée d'un générateur électro-chimique selon l'invention, les mêmes références ayant été utilisées pour désigner les éléments communs avec la figure 1. Le dispositif de commande n'y a pas été représenté pour des raisons de clarté.

10 La forme de réalisation représentée à cette figure comporte comme obturateur des boisseaux cylindriques, respectivement 39 et 40 qui mettent en communication l'électrode rechargeable avec le sas intermédiaire, ou ce
15 dernier avec le réservoir, non plus par translation dans une glissière mais par rotation du boisseau de sorte à orienter verticalement des orifices traversant 41 dont ils sont munis.

Les moyens de commandes des obturateurs sont dans ce cas de préférence constitués par des moteurs propres à entraîner en rotation les boisseaux.

20 Dans un mode de réalisation particulier, les orifices du boisseau 39 constituant les moyens d'alimentation ont une forme de fente 42 allongée parallèlement à l'axe du boisseau de sorte à permettre une répartition des particules plus régulière dans la pochette.

25 Cette forme de réalisation convient plus particulièrement dans le cas d'électrodes à pochette à structure alvéolaire réceptrice de particules de matière électro-active, où la pochette ménage en elle-même des canaux de zones actives propres à être remplis en particules, séparés
30 les uns des autres par des zones inactives.

La figure 2 montre dans la partie supérieure de la cuve 1, un séparateur 43 séparant la pochette 12 des électrodes à air.

35 Dans le cas d'une électrode à pochette, on a montré que de bons résultats ont été atteints avec un dimensionne-

ment de l'épaisseur des canaux de zones actives permettant de limiter à 3, au plus, le nombre de particules se trouvant à même niveau dans l'épaisseur, de sorte à éviter la corrosion des particules situées au centre de l'empilement, et celles-ci étant mouillées par l'électrolyte en ne participant que peu à la réaction électrochimique de génération du courant.

La figure 3 représente un mode de réalisation préféré des moyens de transfert des particules depuis le volume supérieur du réservoir 14 vers le sas intermédiaire 20. Cette variante est constituée de deux cylindres 44 et 45 parallèles entre eux et distants d'un écartement e dimensionné de sorte à être légèrement inférieur à la taille des particules. Les cylindres 44 et 45 sont revêtus d'une couche de caoutchouc 46, 47 propre à s'écraser légèrement lorsque les particules sont entraînées par rotation des cylindres vers le sas intermédiaire 20. La rotation des cylindres 44 et 45 dans le sens des flèches indiquées à la figure peut être obtenue par un moteur associé à un système d'engrenage situé en bout des axes des cylindres ou tout autre moyen.

Pour des raisons de clarté de description, les générateurs représentés aux figures 1 et 2 ont été représentés avec des obturateurs identiques pour les moyens d'alimentation et les moyens de transfert. Néanmoins on préférera utiliser pour les moyens d'alimentation, un obturateur du type représenté à la figure 2 et pour les moyens de transfert, un obturateur du type représenté à la figure 3.

Naturellement, l'invention n'est en rien limitée par les particularités qui ont été spécifiées dans ce qui précède ou par les détails des modes de réalisation particuliers choisis pour illustrer l'invention. Toutes sortes de variantes peuvent être apportées aux réalisations particulières qui ont été décrites à titre d'exemple et à leurs éléments constitutifs sans sortir pour autant du cadre de l'invention. Cette dernière englobe ainsi tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons.

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion électrochimique utilisant un générateur électrochimique à électrode rechargeable en matériau électro-actif consommable, sous forme solide
5 divisée, prélevé dans un réservoir (14) associé audit générateur pour alimenter une pochette (12) limitant ladite électrode, caractérisé en ce qu'il consiste à commander l'alimentation de ladite pochette (12) en matériau électro-actif en fonction d'une variation de potentiel décelée
10 localement dans ladite pochette (12).

2. Procédé de conversion électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite variation de potentiel est décelée en mesurant la différence de potentiel apparaissant en fonctionnement entre deux sondes (26,27)
15 dont une première est placée dans ladite pochette (12) et dont une seconde est en permanence en contact avec un électrolyte (9) dans lequel baigne ladite électrode.

3. Procédé de conversion électrochimique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules
20 solides de matériau électro-actif consommable contenues dans ledit réservoir (14) y sont tassées par gravité.

4. Procédé de conversion électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit matériau électro-actif est constitué de
25 particules, granules ou cylindres.

5. Générateur électrochimique à électrode rechargeable, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens propres à mettre en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des
30 revendications 1 à 4.

6. Générateur électrochimique selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit réservoir (14) de matériau électro-actif consommable comporte un sas intermédiaire (20) séparant un volume supérieur dudit réservoir (14) des
35 moyens d'alimentation en matériau électro-actif de ladite électrode.

7. Générateur électrochimique selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de transfert de particules de matériau électro-actif depuis ledit volume supérieur vers ledit sas intermédiaire (20).

5 8. Procédé de commande de l'alimentation en matériau électro-actif d'une électrode rechargeable pour un générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes consistant :

- 10 - à mesurer la différence de potentiel entre lesdites première et seconde sondes (26,27) ;
- à déclencher l'ouverture de moyens d'alimentation en matériau électro-actif de ladite électrode dès que ladite différence de potentiel devient inférieure à un seuil minimal prédéterminé ;
15 - à déclencher la fermeture desdits moyens d'alimentation dès que ladite différence de potentiel devient supérieure à un seuil maximal prédéterminé.

9. Procédé de commande selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes consistar
20 simultanément à déclencher l'ouverture desdits moyens d'alimentation et à actionner des moyens de temporisation de l'ouverture desdits moyens de transfert, lesdits moyens de temporisation déclenchant l'ouverture desdits moyens de transfert à l'expiration d'un premier intervalle de temps
25 prédéterminé, supérieur à l'intervalle de temps nécessaire pour déverser le contenu dudit sas intermédiaire (20) dans ladite électrode, et déclenchant la fermeture desdits moyens de transfert au bout d'un second intervalle de temps
30 prédéterminé, permettant le remplissage dudit sas intermédiaire (20) par déversement d'une partie du contenu du réservoir (14).

10. Procédé de commande selon la revendication 9, caractérisé en ce que la fermeture desdits moyens de transfert est déclenchée par une détection de niveau de
35 remplissage dudit sas intermédiaire (20).

11. Générateur électrochimique selon l'une quelconque

des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens propres à mettre en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10.

12. Générateur électrochimique selon la revendication
5 11, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de mesure de la différence de potentiel entre ladite électrode rechargeable et l'électrolyte, et une unité logique de commande (25) comprenant, d'une part, des moyens de comparaison de ladite différence de potentiel par rapport à un seuil minimal
10 et éventuellement un seuil maximal prédéterminés, et d'autre part, des moyens de commande des moyens d'alimentation de ladite électrode en matériau électro-actif.

13. Générateur électrochimique selon la revendication
12, caractérisé en ce que lesdits moyens de mesure comportent
15 une première sonde électrique (26) placée dans ladite pochette (12) limitant l'électrode rechargeable et reliée par un premier conducteur électrique isolé (28) à ladite unité logique de commande (25), et une seconde sonde électrique (27) plongée dans l'électrolyte (9) et reliée par un deuxième
20 conducteur électrique isolé (29) à ladite unité logique de commande (25).

14. Générateur électrochimique selon la revendication
12 ou 14, caractérisé en ce que ladite unité logique de commande (25) comporte un comparateur de tension et un relais
25 de commande déclenché par ledit comparateur.

15. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de temporisation (36) de l'ouverture desdits
30 moyens de transfert du sas intermédiaire, lesdits moyens de temporisation (36) étant déclenchés par ladite unité logique de commande (25).

16. Générateur électrochimique selon la revendication
15, caractérisé en ce que les moyens de temporisation (36) sont dimensionnés de sorte à permettre l'ouverture desdits
35 moyens de transfert (19,24,35), une fois fermés lesdits moyens d'alimentation (18,23,34), et à permettre la fermeture

desdits moyens de transfert (19,24,35) au bout du second intervalle de temps nécessaire au remplissage dudit sas intermédiaire (20).

17. Générateur électrochimique selon l'une
5 quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un premier organe obturateur (18,39), de type boisseau ou glissière, propre à permettre périodiquement la mise en communication d'une structure collectrice de ladite électrode avec ledit réservoir de particules
10 électro-actives devant alimenter ladite structure.

18. Générateur électrochimique selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit premier obturateur (39) est constitué par un boisseau cylindrique dans lequel sont ménagés diamétralement des trous permettant le passage desdites
15 particules électro-actives, lesdits trous ayant de préférence une section allongée dans l'axe du boisseau.

19. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisé en ce qu'il comporte un second obturateur (19,40), de type boisseau ou glissière,
20 propre à permettre périodiquement la mise en communication dudit sas intermédiaire (20) avec ledit volume supérieur du réservoir (14), ledit sas intermédiaire (20) étant ainsi limité par lesdits premier et second obturateurs.

20. Générateur électrochimique selon l'une quelconque
25 des revendications 11 à 18, caractérisé en ce qu'il comporte un second obturateur constitué de deux cylindres (44,45) parallèles distants l'un de l'autre d'un écartement (e) légèrement inférieur à la taille des particules solides contenues dans le réservoir (14) et propres à être mus en
30 rotation autour de leur axe respectif de sorte à entraîner les particules solides vers ledit sas intermédiaire (20).

21. Générateur électrochimique selon la revendication 20, caractérisé en ce que lesdits cylindres (44,45) comportent sur leur périphérie une épaisseur (46,47) en un matériau
35 souple propre à être légèrement écrasé élastiquement au passage de particules.

22. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 11 à 21, caractérisé en ce que le volume supérieur du réservoir (14) présente perpendiculairement à l'axe des moyens de transfert, une section décroissante en
5 marche d'escalier au fur et à mesure qu'elle est plus proche desdits moyens de transfert.

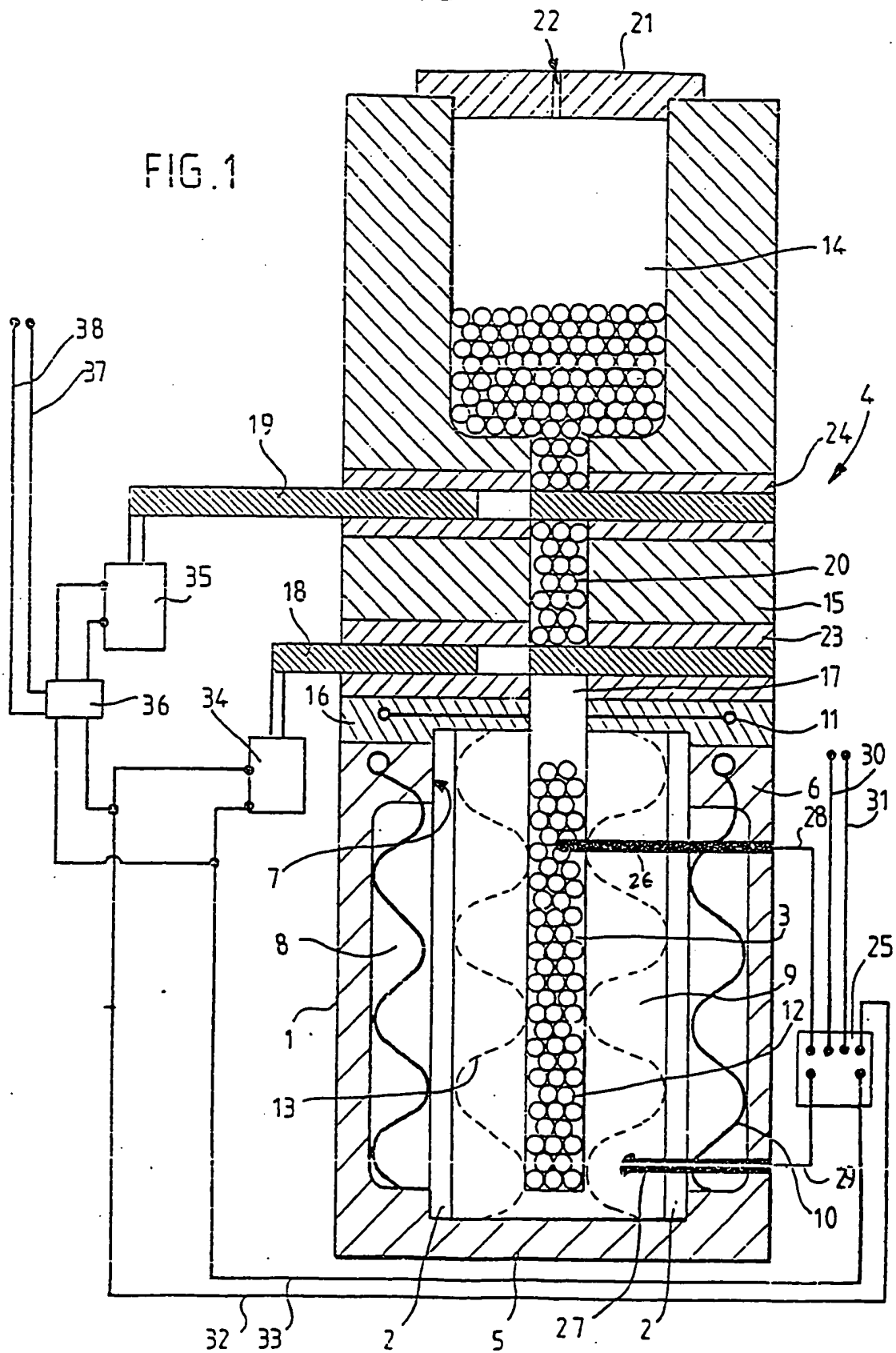
23. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 11 à 22, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une électrode rechargeable à structure alvéolaire
10 réceptrice de particules de matière électro-active, formant une pochette ménageant en elle-même des canaux de zones actives propres à être remplis en matériau électro-actif, séparés les uns des autres par des zones inactives.

24. Générateur électrochimique selon l'une quelconque
15 des revendications 11 à 22, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une électrode rechargeable délimitée par une pochette à canaux de zones actives propres à être remplis en matériau électro-actif, séparés les uns des autres par des zones inactives.

20 25. Générateur électrochimique selon la revendication 23 ou 24, caractérisé en ce que lesdits canaux sont dimensionnés en épaisseur de sorte à pouvoir recevoir initialement entre 1 et 3 particules de matériau électro-actif et en ce que ces particules ont une dimension comprise
25 entre 1 et 5 mm.

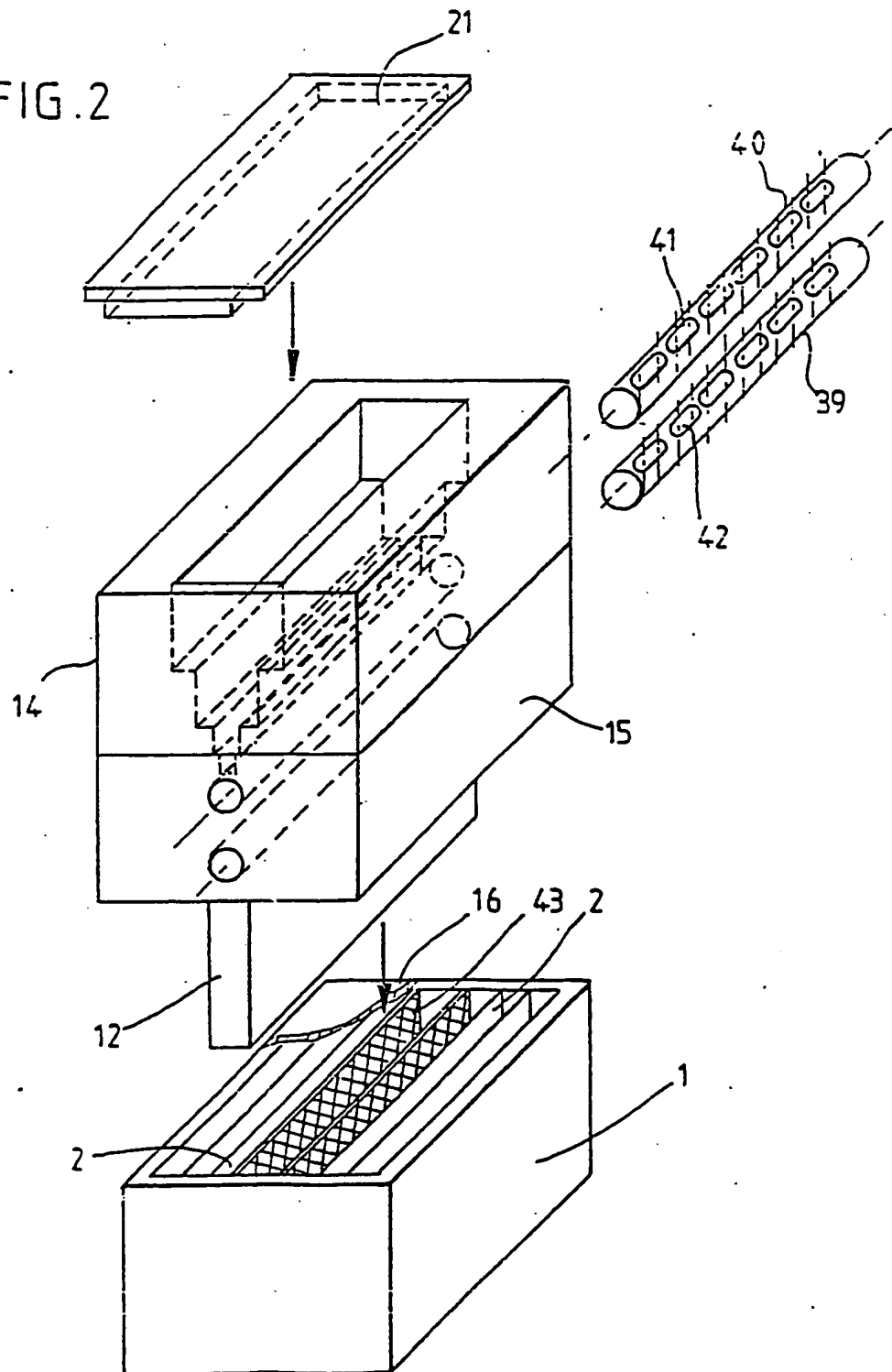
1/3

FIG. 1



2/3

FIG. 2



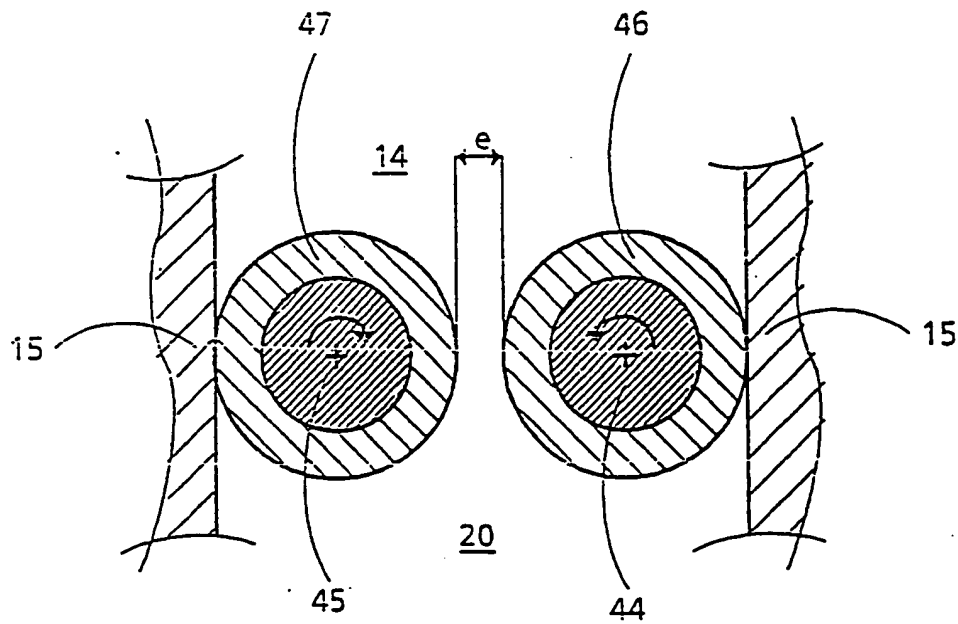


Fig. 3

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9014797
FA 450855

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE-A-2 717 753 (FIAT S.p.A.) * Revendications 1,3,5,8; figures 2,4; page 5, alinéa 2; page 6, alinéas 4-5 *	1,3-8, 11,12, 14,22, 24
Y	---	
Y	GB-A- 110 396 (STANHOPE FRANKLIN TYLER) * Figures 1-5; page 1, lignes 11-20,28-32; page 3, lignes 21-33 *	24
Y	FR-A- 354 021 (M.E. HEYMANN) * Figure 3; page 2, lignes 48-54 *	24
A	US-A-4 198 475 (S. ZAROMB) * Revendications 1,15; colonne 10, lignes 28-39; colonne 10, ligne 61 - colonne 11, ligne 16 *	1,24
A	WD-A-8 002 344 (S. ZAROMB) * Figure 3; revendications 1,4,7 *	1
D,A	EP-A-0 371 883 (SORAPEC) * Revendications 1,7,8,9,10 *	23
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (not. CLS)
		H 01 M
Date d'achèvement de la recherche 14-08-1991		Examineur D'HONDT J.W.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

(19) FRENCH REPUBLIC
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY
PARIS

(11) Publication no.: 2 669 775

(use only for ordering copies)

(21) National recording no.: 90 14797

(51) Int. Cl.⁶: H 01 M 8/04, 10/42/B 60 L 11/18

(12) PATENT APPLICATION A1

(22) Date filed: November 27, 1990

(30) Priority:

(43) Date application laid open to public inspection: May 29, 1992 Bulletin 92/22.

(56) List of documents cited in the search report: *See the end of the present copy.*

(60) References to other related domestic documents:

(71) Applicant(s): **SOCIÉTÉ DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS ÉLECTROCHIMIQUES**
SORAPEC (Société Anonyme)--FR.

(72) Inventor(s): Bronoel, Guy; Millot, Alain; and Tassin, Noël.

(73) Patentee(s):

(74) Representative(s): Thibon-Littaye Annick. Law Offices of Thibon-Littaye.

(54) Device [sic ?Process] for electrochemical conversion and electrochemical generator with a rechargeable electrode made of an electroactive material.

[Translator note: The abstract, description, and the claims (and the English abstract of the corresponding European patent) are worded such that both a process and a device/generator are claimed.]

(57) The present invention relates to an electrochemical conversion process using an electrochemical generator with a rechargeable electrode made of consumable electroactive material, in the form of a divided solid, taken from a reservoir (14) associated with said generator to feed a pocket (12) delimiting said electrode, characterized in that it consists in controlling the feeding of said pocket (12) with electroactive material as a function of a variation in potential detected locally in said pocket (12).

**DEVICE [SIC ?PROCESS] FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION AND
ELECTROCHEMICAL GENERATOR WITH A RECHARGEABLE ELECTRODE MADE OF
AN ELECTROACTIVE MATERIAL**

The object of the present invention is to improve the design and the operating conditions of electrochemical generators or batteries such as those which may be destined for supplying energy to vehicle engines.

In general, for this application, as for all other analogous industrial applications, the objective is, in particular, to be able to refuel the battery frequently between periods of operation in electrical discharge, which may be numerous and more or less short, without being forced to remove it. In addition, it is in this same context where one is vigorously assessing the specific characteristics of mechanically rechargeable electrodes made of a consumable electroactive material in which the invention is more specifically interested.

More precisely, in order to improve the design and the operating conditions of electrochemical generators, the invention proposes to make the replenishing of consumable electroactive material of a rechargeable electrode automatic. Thus, it relates to a control process for feeding active material to a rechargeable electrode of a electrochemical generator or battery, as well as a device enabling implementation of this process and an electrochemical generator with a rechargeable electrode including such a device.

It applies more specifically to electrochemical generators which have two electrode systems in contact with an electrolyte, with one of said systems having consumable metallic particles made of an electroactive material as its active part, such as an electrochemical generator of the type of

of that described in the applicant's French patent application no. 88 15703.

According to its main characteristic, the invention relates to a process of electrochemical conversion using an electrochemical generator with a rechargeable electrode made of a consumable electroactive material, in the form of a divided solid, taken from a reservoir associated with said generator to feed a pocket delimiting said electrode, characterized in that it consists in controlling the feeding of said pocket with electroactive material as a function of a variation in potential detected locally in said pocket.

The object of such a process is thus to automatically maintain the replenishment of the pocket such that the characteristics of the generator remain virtually unchanged at an optimum level, which is realized by taking into account the difference in potential between the active electrode and the electrolyte during operation.

According to a particularly advantageous characteristic of the process according to the invention, the variation in potential is detected by measuring the difference in potential appearing during operation between two probes of which a first is placed in said pocket and a second is permanently in contact with an electrolyte in which said electrode is immersed; and the solid particles of the consumable electroactive material contained in said reservoir are compacted by gravity.

The variation in potential thus detected enables detection of the level of solid particles contained in the pocket. In effect, as soon as the first probe placed in the pocket is no longer in contact with particles of electroactive material, a variation in potential is observed. This enables detection of the instant when the electrode needs to be recharged with electroactive material.

The positioning of the first probe in the pocket relative to the bottom of this pocket defines the

level starting from which the electrode must be replenished for the characteristics of the generator to remain unchanged.

Another object of the invention is to propose the realization of an electrochemical generator with a rechargeable electrode including means appropriate to implement the process according to the invention.

Advantageously, the reservoir of electroactive material of the generator has an intermediate trap separating an upper volume of said reservoir from means of feeding electroactive electrode material.

The use of a intermediate volume or trap enables establishing the dose of particles of electroactive material to be poured into the rechargeable electrode to enable it to return to an adequate fill level of consumable particles, with said volume thus acting as a feed trap for a prespecified dose of electroactive material for the electrochemical generator. It also makes it possible to keep the material filling the upper volume of the reservoir from being contaminated by aerosol from the electrolyte.

Moreover, it makes it possible to prepare a specific dose of particles to be poured into the pocket and thus to prevent the fill level of the pocket from reaching the electrolyte level.

Advantageously, the generator has means for transfer of particles of electroactive material from said upper volume to said intermediate trap.

Another object of the present invention is to propose a control process for feeding the electroactive material of a rechargeable electrode for an electrochemical generator according to the invention.

The control process according to the invention includes, advantageously, the following steps, consisting in:

- measuring the difference in potential between said first and second probes;

- triggering the opening of the feeding means for the electroactive material of said electrode as soon as said difference in potential becomes lower than a prespecified minimum threshold;
- triggering the closing of said feeding means as soon as the difference in potential is higher than a prespecified maximum threshold.

According to a particularly advantageous characteristic of the control process according to the invention, this consists in simultaneously triggering the opening of said feeding means and activating timing means for the opening of said transfer means, with said timing means triggering the opening upon expiration of a first predefined time interval, greater than the time interval necessary to pour the contents of said intermediate trap into said electrode, and triggering the closing of said transfer means at the end of a second predefined time interval, enabling the refilling of said intermediate trap by pouring in part of the contents of the reservoir.

According to a variant embodiment, the closing of said transfer means is triggered by detection of the fill level of said intermediate trap.

The electroactive material used according to the invention is preferably made up of balls or granules or small cylinders obtained by cutting wire.

Advantageously, the electrochemical generator according to the invention has means to measure the difference in potential between said rechargeable electrode and the electrolyte, and a logic unit for control including, on the one hand, means for comparison of said difference in potential relative to a minimum threshold and a maximum predefined threshold, and on the other, control means for the means to feed electroactive material to said electrode.

Advantageously, the measuring means have a first electrical probe placed in the pocket delimiting the rechargeable electrode and connected by a first isolated electrical conductor to the logic unit for control, and the second electrical probe in permanent contact with the electrolyte and connected by a second isolated electrical conductor to the logic unit for control.

This logic unit for control has, advantageously, a voltage comparator and a control relay triggered by this comparator.

In the application to an electrochemical generator including an intermediate feeding volume, or trap, the device preferably has timing means for the opening of said transfer means of the intermediate trap, with said timing means being triggered by said logic unit for control.

These timing means may be dimensioned so as to enable the opening of the transfer means as soon as the means of feeding are closed and so as to enable closing of said means of transfer at the end of the second interval of time corresponding to the time necessary to refill said intermediate trap.

Another object of the present invention is to provide the means for transfer and feeding appropriate to implement the process of the invention in an electrochemical generator according to the invention. To this end, the generator according to the invention is characterized in that it has at least one first shutter member, in particular, of the throttle or slider type, suitable to periodically enable the establishment of communication of a collecting structure of said electrode with the reservoir of electroactive particles of said electrode with the reservoir of electroactive particles which feed said structure. This first shutter member constitutes the feeding means.

Particularly advantageously, the generator has a second shutter, in particular of the throttle or

slider type, suitable to periodically enable establishment of communication of the intermediate trap with said upper volume of the reservoir, with the intermediate trap thus being delimited by said first and second shutters.

The intermediate trap is advantageously dimensioned so as to correspond with a specified volume of particles which can be contained in the pocket, between a maximum upper level corresponding to a difference in potential equivalent to the second maximum predefined threshold, and a critical low level corresponding to a difference in potential equivalent to the first predefined minimum threshold.

Said first shutter is advantageously made up of a cylindrical throttle in which holes enabling passage of said electroactive particles are disposed diametrically to each other, with the holes preferably having an elongated cross-section in the axis of the throttle.

This shape of hole with an elongated cross-section, by more or less creating slits, is particularly suited for an electrochemical generator in which the rechargeable electrode is defined by a pocket to receive particles of electroactive material, in particular in the cases in which such a pocket has within it channels defining the active zones appropriate for filling with electroactive material, which are separated from each other by inactive zones closed to the acceptance of the particles.

In order to permit good pouring of the particles, preferably, the width of the slits is equal to the width of the upper volume and of the trap in their parts immediately downstream and upstream from the shutter. In addition, the edges of the slits are advantageously made of a flexible material so as to prevent jamming of the particles.

In order to permit good pouring of the particles of the electroactive material into the intermediate trap, the upper volume of the electroactive material has, advantageously, a cross-section perpendicular to the axis of the means of transfer decreasing in stair steps the closer it is to said means of transfer.

According to a preferred embodiment of the invention, said transfer means advantageously have two parallel cylinders with a space between them slightly less than the size of the solid particles contained in the reservoir and suitable to be moved rotationally around their respective axis so as to entrain the solid particles toward said intermediate trap.

Advantageously, said cylinders have on their periphery a thickness of a flexible material suitable to be slightly crushed elastically upon passage of the particles.

As already indicated, the invention lends itself particularly well but not exclusively to an application in batteries where the rechargeable electrode made of particles of electroactive material is delimited and constituted by a pocket with a cellular structure.

In this technology, this means, in particular, three-dimensional structures formed starting with foam of organic material with high porosity with open pores, which are covered on the inside with a metal cladding their pores. In general, the starting organic material is destroyed by combustion at the end of fabrication or at the time of the first use, such that entirely metallic electrode supports, extremely light and with a high specific surface, are thus produced. In the battery with rechargeable electrodes, this support accommodates the particles of the active material in its pores, and it acts as a single current collector over the entire electrode surface destined to participate in the electrochemical process, in cooperation with the corresponding surface of an electrode with opposite polarity, which usually has, in contrast, an active surface which appears to be flat.

This is the source of the interest in closing certain parts of such electrodes whether, for example, by compressing the cellular structure to reduce the dimension of the pores such that the particles

of active material can no longer penetrate them. That is how channels of active zones and inactive spacer zones are defined.

Moreover, in this case, it is particularly advantageous for proper operation of such an electrode that the entire pocket, or the channels comprising the active zones, be dimensioned in thickness so as to be able to initially accommodate from one to three particles of electroactive material, with these particles having, in general, a dimension between one and five millimeters.

In fact, experience has shown that in the case in which a larger number of particles were placed in the thickness of the pocket, those located in the center participated little or not at all in the anode reaction sought, but they were nevertheless the seat of corrosion phenomena.

Similar channels may likewise be disposed outside any cellular structure by the shape given to one or a plurality of pockets delimiting the rechargeable electrode.

Now, a specific embodiment of the invention which will elucidate the essential characteristics and the advantages shall be described in greater detail, with the understanding, however, that the form of the embodiment of the materials described and the conditions of implementation of the process are selected by way of example and that they cannot be considered restrictive of the scope of the invention. This description is illustrated by the accompanying drawings, wherein:

Fig. 1 depicts a cross-sectional view of an electrochemical generator according to the invention in which the rechargeable electrode feeding means and the transfer means are made up of slide type shutters;

Fig. 2 depicts, in an exploded perspective view, an electrochemical generator according to the

invention in which the rechargeable electrode feeding means and the transfer means are made up of throttle type shutters; and

Fig. 3 depicts a cross-section of a preferred embodiment of the transfer means according to the invention.

In these three figures, the same elements shall be designated by the same references and in the first figure, the control means according to the invention have been depicted schematically.

The electrochemical generator depicted in Fig. 1 has a single electrolytic cell 1, whereas in industrial practice, it will more often have a series of cells.

Thus, the figure presents an electrolytic vessel 1, in which two air electrodes 2 are disposed, each of which is a negative electrode of the type mechanically rechargeable with particles 3 of aluminum thanks to a recharging system 4. The three electrodes are immersed in an electrolyte 9 contained in the vessel 1. The aluminum electrode is disposed along the axis of the vessel 1. The vessel 1 is closed by a bottom 5 and by an upper wall 6 with a central opening 7. The air electrodes of the generator are of the conventional triple contact type. They are exposed to the air 8 on their external face, and their internal face is in contact with the electrolyte 9. They may also be supplied with oxygen enriched air and constitute oxygen electrodes.

A positive current collector 10 is disposed between the external face of the electrodes 2 and the wall of the vessel 1. The negative electrodes are linked to a collection circuit 11. The particles 3 are disposed in an axial pocket 12, itself disposed perpendicular to the plane of the figure in the central zone of the vessel, between the electrodes. An isolating spacer 13 is disposed between the pocket 12 and the internal face of the air electrodes 2. The operating principle of this

electrochemical generator, as far as electrochemical generation itself shall not be detailed here. For the operation of a generator of this type, one may, for example, refer to the patent application filed under the number 88 15703.

The feed device 4 for solid consumable particles 3 is composed of a reservoir 14 whose bottom 15 rests on a plate 16.

This plate 16 is attached as a cover on the upper wall 6 of the vessel 1 and has an opening 17 located in the extension of the pocket 12. The reservoir 14 is integrated with the bottom 15 by the interposition of a first shutter 18 comprising the means of feeding the electroactive material of the rechargeable electrode. The device also has a second shutter 19 comprising the transfer means for active material from an intermediate trap 20 between the upper volume of the reservoir 14 and the pocket 12. The reservoir 14 is closed by a plug 21 which may be removed whenever the reservoir is empty to replenish it. The plug 21 is penetrated by an orifice 22 which ensures a balance of pressure between the inside of the reservoir and the outside.

In the embodiment depicted in Fig. 1, the two shutters 18 and 19 are slider type shutters. A translational movement of these shutters in their respective slides 23 and 24 ensures, respectively, the establishment of communication of the intermediate trap 20 with the inside of the pocket 12 and that of the upper volume of the reservoir 14 with the intermediate trap 20.

The control device of the feed of electroactive material, i.e., of particles 3 of the rechargeable electrode has a logic unit 25 for control including a voltage comparator and a relay. The voltage comparator comprises means of comparison of the difference in potential defined by a first electrical probe 26 placed in the pocket 12, and a second electrical probe 27, extending for its

part. into the electrolyte 9. The probes 26 and 27 thus define a potential difference at the terminals of the voltage comparator of the logic unit 25 for control, each being connected to this unit by an isolated electrical conductor, 28 and 29, respectively.

This difference in potential is to be compared with a minimum threshold and a maximum threshold, both of which are predefined in said logic unit 25 for control, so as to trigger the relay of this comparison unit.

The output terminals of the relay enable transferring the supply arriving to the logic unit 25 for control via two conductors 30 and 31 to means of control of the shutters 18 and 19 via electrical conductors 32 and 33. These means of control of the shutters 18 and 19 comprise in this embodiment electromagnets 34 and 35, whose role is to move the shutters in their respective slides, when the electromagnets are activated.

For this purpose, the electromagnet 34 is connected directly to the logic unit 25 for control so as to open the shutter 18 as soon as the difference in potential at the probes 26 and 27 becomes less than a minimum predefined threshold, in order to pour the particles 3 contained in the intermediate trap 20 into the pocket 12.

As for the second electromagnet 35, it is connected to the conductors 32 and 33 via timing means 36, comprising, for example, a clock relay which, after a predefined interval of time necessary for the replenishment of the pocket 14 by the intermediate trap 20, will activate the electromagnet 35, thus causing the opening of the shutter 19 and the filling of the intermediate trap 20 from the upper volume of the reservoir 14 with a certain quantity of particles 3. This predefined interval

of time is preferably dimensioned so as to be slightly greater than the interval of time necessary for pouring from the intermediate trap 20 into the pocket 12 so as to permit the shutter 18 to be closed before the opening of the shutter 19 by deactivation of the electromagnet 34 as a result of the opening of the relay of the logic unit 25 for control due to the elevation in the potential difference at the terminals of the probes 26 and 27 until it reaches the predefined maximum threshold.

It is, in effect, important that the fill level of the pocket not exceed the electrolyte level.

At the time of the opening of the relay of the unit 25, the electromagnet 35 is, however, not deactivated, thanks to the separate power supply 37-38 of the clock relay 36 which, after a second interval of time necessary to replenish the intermediate trap 20, causes the closing of the shutter 19.

It is also possible to replace the electromagnets 34 and 35 with motors. In this case, a reducer is placed on each motor engaged on the end leaving each shutter 18 or 19.

Such a control device can be adapted regardless of the type of rechargeable electrode. For this, it suffices to adapt the type of shutter to the electrode provided and to dimension the different voltage thresholds and the different intervals of time as a function of the characteristics desired.

Moreover, the position of the probe 26 in the pocket 12 determines the minimum level of particles which the pocket must contain for the characteristics of the generator to remain virtually unchanged.

To enable proper descent of the particles 3 in the reservoir 14 and optimum filling of the intermediate trap 20, the reservoir 14 has a cross-section decreasing in stair steps as each particle

approaches the shutter 19, as seen in Fig. 2.

This figure depicts an exploded perspective view of an electrochemical generator according to the invention, with the same references being used to designate the elements in common with Fig. 1. For clarity, the control device is not shown here.

The embodiment depicted in this figure has as a shutter cylindrical throttles 39 and 40, respectively, which establish communication between the rechargeable electrode and the intermediate trap, or between the trap and the reservoir, no longer by a translational movement in a slide, but by rotation of the throttle so as to vertically orient pass-through orifices 41 with which they are equipped.

The means of control of the shutters are in this case preferably made up of motors suitable to entrain the throttles in rotation.

In a specific embodiment, the orifices of the throttle 39 comprising the feeding means have the shape of a slit 42 extending parallel to the axis of the throttle so as to permit a more regular distribution of the particles in the pocket.

This embodiment is particularly suited in the case of pocket electrodes with cellular structure which receive particles of electroactive material, where the pocket has in it channels of active zones appropriate to be filled with particles, separated from each other by inactive zones.

Fig. 2 depicts the upper part of the vessel 1, with a separator 43 separating the pocket 12 from the air electrodes.

In the case of a pocket electrode, it has been demonstrated that good results have been obtained

with dimensioning of the thickness of the channels of active zones making it possible to limit the number of particles found at the same level in the thickness to 3, at most, so as to prevent the corrosion of the particles located in the center of the stack, with these wetted by the electrolyte while participating only a little in the electrochemical reaction of current generation.

Fig. 3 depicts a preferred embodiment of the means of transfer of particles from the upper volume of the reservoir 14 to the intermediate trap 20. This variant comprises two cylinders 44 and 45 parallel with each other and spaced with a distance g between them, dimensioned so as to be slightly less than the size of the particles. The cylinders 44 and 45 are coated with a layer of rubber 46, 47 capable of being slightly compressed when the particles are entrained by rotation of the cylinders toward the intermediate trap 20. The rotation of the cylinders 44 and 45 in the direction of the arrows indicated in the figure can be obtained using a motor associated with a gearing system located at the end of the axes of the cylinders or by any other means.

For reasons of clarity of the description, the generators depicted in Fig. 1 and 2 were depicted with identical shutters for the means of feeding and the means of transfer. However, it will be preferable to use a shutter of the type depicted in Fig. 2 for the feeding means and a shutter of the type depicted in Fig. 3 for the transfer means.

Of course, the invention is by no means restricted by the characteristics specified above or by the details of the specific embodiments selected to illustrate the invention. All sorts of variants may be made in the specific embodiments which have been described by way of example and in their constituent elements without thereby leaving the scope of the invention. The invention thus encompasses all the means constituting technical equivalents of the means described as well as combinations thereof.

CLAIMS

1. An electrochemical conversion process using an electrochemical generator with a rechargeable electrode made of consumable electroactive material, in the form of a divided solid, taken from a reservoir (14) associated with said generator to feed a pocket (12) delimiting said electrode, characterized in that it consists in controlling the feeding of said pocket (12) with electroactive material as a function of a variation of potential detected locally in said pocket (12).
2. The electrochemical conversion process according to Claim 1, characterized in that said variation of potential is detected by measuring the difference in potential appearing, during operation, between two probes (26, 27), of which a first one is placed in said pocket (12) and of which a second is permanently in contact with an electrolyte (9) in which said electrode is immersed.
3. The electrochemical conversion process according to Claim 1 or 2, characterized in that the solid particles of consumable electroactive material contained in said reservoir (14) are compacted there by gravity.
4. The electrochemical conversion process according to any one of Claims 1 through 3, characterized in that said electroactive material is made up of particles, granules, or cylinders.
5. An electrochemical generator with a rechargeable electrode, characterized in that it has means appropriate to implement the process according to any one of Claims 1 through 4.
6. The electrochemical generator according to Claim 5, characterized in that said reservoir (14) of consumable electroactive material has an intermediate trap (20) separating an upper volume of said reservoir (14) from the means of supply of the electroactive material of said electrode.

7. The electrochemical generator according to Claim 6, characterized in that it has means of transfer of particles of electroactive material from said upper volume to said intermediate trap (20).
8. A control process of the feeding of electroactive material to a rechargeable electrode for a generator according to any one of Claims 5 through 7, characterized in that it includes the following steps consisting in:
 - measuring the difference in potential between said first and second probes (26, 27);
 - triggering the opening of the feeding means for the electroactive material of said electrode as soon as said difference in potential is lower than a prespecified minimum threshold;
 - triggering the closing of said feeding means as soon as the difference in potential is higher than a prespecified maximum threshold.
9. The control process according to Claim 8, characterized in that it includes the following steps, consisting in simultaneously triggering the opening of said supply means and activating timing means for the opening of said transfer means, with said timing means triggering the opening of said transfer means upon expiration of a first predefined time interval, greater than the time interval necessary to pour the contents of said intermediate trap (20) into said electrode, and triggering the closing of said transfer means at the end of a second predefined time interval, enabling the refilling of said intermediate trap (20) by pouring in part of the contents of the reservoir (14).
10. The control process according to Claim 9, characterized in that the closing of said transfer means is triggered by detection of the fill level of said intermediate trap (20).
11. The electrochemical generator according to any one of Claims 5 through 7, characterized

in that it has means appropriate to implement the process according to any one of Claims 8 through 10.

12. The electrochemical generator according to Claim 11, characterized in that it has means to measure the difference in potential between said rechargeable electrode and the electrolyte, and a logic unit for control (25) including, on the one hand, means for comparison of said difference in potential relative to a minimum threshold and possibly a predefined maximum threshold, and, on the other, control means for the means to feed electroactive material to said electrode.
13. The electrochemical generator according to Claim 12, characterized in that said measuring means have a first electrical probe (26) placed in said pocket (12) delimiting the rechargeable electrode and connected by a first isolated electrical conductor (28) to said logic unit for control (25), and a second electrical probe immersed in the electrolyte (9) and connected by a second isolated electrical conductor (29) to the logic unit for control (25).
14. The electrochemical generator according to Claim 12 or 14 [sic 13], characterized in that said logic unit for control (25) has a voltage comparator and a control relay triggered by said comparator.
15. The electrochemical generator according to any one of Claims 12 through 14, characterized in that it has timing means (36) for the opening of said transfer means of the intermediate trap, with said timing means (36) being triggered by said logic unit for control (25).
16. The electrochemical generator according to Claim 15, characterized in that the timing means (36) are dimensioned so as to enable the opening of the transfer means (19, 24, 35) as soon as the means of supply (18, 23, 34) are closed, and so as to enable closing of said

means of transfer (19, 24, 35) at the end of the second interval of time necessary to refill said intermediate trap (20).

17. The electrochemical generator according to any one of Claims 11 through 16, characterized in that it has at least one shutter member (18, 39), of the throttle or slider type, suitable to periodically enable the establishment of communication of a collecting structure of said electrode with said reservoir of electroactive particles which must feed said structure.
18. The electrochemical generator according to Claim 17, characterized in that said first shutter (39) is made up of a cylindrical throttle in which holes enabling passage of said electroactive particles are disposed dimetrically to each other, with the holes preferably having an elongated cross-section in the axis of the throttle.
19. The electrochemical generator according to any one of Claims 11 through 18, characterized in that it has a second shutter (19, 40), of the throttle or slider type, suitable to periodically enable establishment of communication of said intermediate trap (20) with said upper volume of the reservoir (14), with said intermediate trap (20) thus being delimited by said first and second shutters.
20. The electrochemical generator according to any one of Claims 11 through 18, characterized in that it has a second shutter made up of two parallel cylinders (44, 45) separated by a distance (e) slightly less than the size of the solid particles contained in the reservoir (14) and appropriate to be moved in rotation around their respective axis so as to entrain the solid particles toward said intermediate trap (20).
21. The electrochemical generator according to Claim 20, characterized in that said cylinders (44, 45) have on their periphery a thickness (46, 47) in a flexible material appropriate to be slightly compressed elastically upon passage of particles.

22. The electrochemical generator according to any one of Claims 11 through 21, characterized in that the upper volume of the reservoir (14) has perpendicular to the axis of the means of transfer, a cross-section decreasing in stair steps as it approaches said means of transfer.
23. The electrochemical generator according to any one of Claims 11 through 22, characterized in that it has at least one rechargeable electrode with cellular structure which receives particles of electroactive material, forming a pocket, where the pocket in turn has in it channels of active zones appropriate to be filled with electroactive material, separated from each other by inactive zones.
24. The electrochemical generator according to any one of Claims 11 through 22, characterized in that it has at least one rechargeable electrode delimited by a pocket with channels of active zones appropriate to be filled with electroactive material, separated from each other by inactive zones.
25. The electrochemical generator according to Claim 23 or 24, characterized in that said channels are dimensioned in thickness so as to be able to initially receive from 1 to 3 particles of electroactive material and in that these particles have a dimension between 1 and 5 mm.

FRENCH REPUBLIC

NATIONAL INSTITUTE
OF
INDUSTRIAL PROPERTY

SEARCH REPORT

established on the basis of the
latest claims filed prior to the
beginning of the search

2669775

National registration no:

FR 9014797

FA 450855

DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Pertinent
claims
of the
application
examined

Category	Citation of the document with indication, as needed, of the relevant parts
----------	--

X	DE-A-2 717 753 (FIAT S.p.A)	1.3-8
	*Claims 1,3,5,8; Fig. 2,4;	11,12.
	page 5, paragraph 2; page 6, paragraphs 4-5*	14,22
		24
Y	---	
	GB-A- 110 396 (STANHOPE FRANKLIN TYLER)	24
Y	*Fig. 1-5; page 1, lines	
	11-20,28-32; page 3, lines 21-33*	

	FR-A- 354 021 (M.E. HEYMANN)	
Y	*Fig. 3; page 2, lines 48-54 *	24

	US-A-4 198 475 (S. ZAROMB)	
A	*Claims 1,15; column 10,	1,24
	lines 28-39; column 10, line 61-	
	column 11, line 16*	

	WO-A-8 002 344 (S. ZAROMB)	
	*Fig. 3; claims 1,4,7 *	
A	---	1
	EP-A-0 371 883 (SORAPEC)	
	Claims 1,7,8,9,10	

D.A		23

TECHNICAL
 FIELDS
 SEARCHED
 (Int. Cl. 5)
 H 01 M

Date search terminated

Examiner

August 14, 1991

D'HONDT J.W.

CATEGORY OF THE DOCUMENTS CITED

- X: particularly relevant by itself
- Y: particularly relevant in combination with another document of the same category
- A: pertinent with regard to at least one claim or general technical background
- O: unwritten disclosure
- P: interleaved document
- T: theory or principle basic to the invention
- E: patent document with a date prior to the filing date, which was not published until that date or a later date
- D: cited in the application
- L: cited for other reasons

&: member of the same family, corresponding document

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.